第 27 卷 第 6 期 2015 年 11 月
腐蚀科学与防护技术
CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY
Vol.27 No.6 Nov. 2015

铸铁及其表面碳化钨涂层的电化学行为

曾群锋[1] 刘 鹏[1,2] 彭润玲[2] 徐飞燕[1,2] 秦立果[1] 董光能[1]

1. 西安交通大学 现代设计及转子轴承系统教育部重点实验室 西安 710049;
2. 西安工业大学机电工程学院 西安 710021

摘要: 考察了甲醇汽油发动机缸套材料铸铁及其表面碳化钨涂层在甲酸水溶液中的腐蚀性能,并研究了其电化学腐蚀行为;采用电化学腐蚀中的极化曲线和电化学阻抗来表征其电化学腐蚀性能。结果表明:碳化钨涂层可有效地改善甲醇汽油发动机缸套材料铸铁的耐腐蚀性能;与铸铁相比,碳化钨涂层的自腐蚀电位高、自腐蚀电流小;同时碳化钨涂层使铸铁表面电荷的传输电阻变大,抑制了铸铁在甲酸溶液中的自放电功能,阻碍了电化学腐蚀的进行,从而有效地保护发动机缸套材料铸铁。

关键词: 碳化钨 电化学腐蚀 甲酸 极化曲线 电化学阻抗

中图分类号: TQ150 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2015)06-0576-05

Electrochemical Corrosion Behavior of Cast Iron and Tungsten Carbide Coatings on Surface of Cast Iron

ZENG Qunfeng[1], LIU Peng[1,2], PENG Runling[2], XU Feiyan[1,2], QIN Liguo[1], DONG Guangneng[1]

1. Key Laboratory of Education Ministry for Modern Design & Rotor-Bearing System, Xi'an 710049, China;
2. School of Mechatronic Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710021, China

Abstract: The electrochemical corrosion behavior of cast iron which are used as liner material of methanol gasoline engine cylinder and tungsten carbide coatings on cast iron were comparatively investigated in methanoic acid aqueous solution by means of polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy. The experimental results show that the tungsten carbide coating exhibited higher free corrosion potential, lower free corrosion current density, as well as higher charge transfer resistance. Therefore, the tungsten carbide coating can inhibit the corrosion of cast iron effectively in methanoic acid solution.

Key words: tungsten carbide, electrochemical corrosion, methanoic acid, polarization curve, electrochemical current impedance

1 前言

随着我国汽车保有量的快速增加,2014 年 1~6 月我国汽油表观消费量为5129.9 万吨,并且还在持续增长中[1],因此,寻找合适的汽油替代品变得尤为迫切。研究表明,甲醇燃烧效果与汽油相当[2],并且抗爆性能好,燃烧后CO 含量比少、有毒物质排出量小,燃烧清洁性能好,符合工业界所倡导的低碳环保、节能减排的发展要求[3-9]。但是,甲醇在燃烧氧化过程中通过不同途径的脱氢变成甲醛,并进一步氧化成甲酸,加剧发动机零件的腐蚀磨损[10,11]。作者先前研究表明润滑油中添加少量甲酸会造成发动机缸套铸铁材料表面的腐蚀率严重变化,在甲酸含量为0.02%时,使活塞和汽缸壁出现异常腐蚀磨损现象,直接影响着发动机零部件的使用寿命[12]。控制

定稿日期: 2015-02-19
基金项目: 国家自然科学基金项目 (51305331) 和中央高校基本科研业务费项目资助
作者简介: 增群锋,男,1978 年生,博士,副教授
通讯作者: 曾群锋,E-mail:qzeng@mail.xjtu.edu.cn,研究方向为装备的超滑及腐蚀与防护设计
DOI:10.11903/1002.6495.2015.025

甲酸中铸铁腐蚀比较有效的是采用防腐涂层。防腐涂层主要有:有机涂层如环氧树脂类、聚氨酯类、聚烯烃类、聚脲等;无机涂层如硼化物 (如 TiB_2等)、镍基合金、Si_3N_4、碳化钨等陶瓷涂层以及W,Mo和Ta等金属涂层。碳化钨是一种硬度高、热稳定性和耐磨性好的硬质合金材料,因其相对延展性好、热膨胀系数小、与基体有良好的润湿性以及显著的金属特性成为广泛使用的涂层,但其电化学腐蚀行为研究不多[13]。因此,研究缸套材料铸铁表面镀碳化钨涂层在含甲酸水溶液中的电化学腐蚀行为,对于碳化钨涂层的推广与甲醇汽油的应用,有至关重要的工程应用价值。

碳化钨涂层的制备方法主要有等离子喷涂法、微等离子体技术以及超音速火焰喷涂等方法,电火花微弧沉积以设备简单、沉积过程中不受工件形状制约且工件不变形、涂层与基体的结合强度高以及经济、环保、安全易操作等特点而被广泛使用。本文采用电火花微弧沉积法在缸套铸铁材料表面制备碳化钨涂层;采用甲酸作为电化学实验的腐蚀介质,研究缸套材料铸铁表面制备碳化钨涂层后在不同浓度甲酸静态浸泡过程中的电化学行为。采用电化学测试技术中的极化曲线和电化学阻抗谱,对铸铁材料表面镀层前后的电化学腐蚀行为进行分析。

2 实验方法

利用脉冲电路,在空气或者特殊气体中使之与金属工件 (阴极) 之间产生高频脉冲放电 (脉冲频率可达2~2000 Hz),形成微弧,在电极与铸铁材料间瞬时高频释放电源存储的高能量电能,在铸铁材料表面产生瞬间高温、高压微区;同时,在微电场的作用下,将离子态的深灰色碳化钨粉末熔敷到基体上,高温快速凝固,形成碳化钨涂层。其本质是电极材料与基体金属表面之间的一种微焊过程。碳化钨涂层的制备工艺路线为:球墨铸铁基体砂纸抛光除油水洗丙酮超声清洗烘干制备涂层抛光丙酮超声清洗烘干备用。碳化钨涂层的制备参数为:电压55 V,功率400 W,频率210 Hz,输出百分比60%,沉积时间为5 min。所有操作都是在氩气保护气氛中完成的。

铸铁试样的成分 (质量分数%) 为:C 3,Si 2.5,Mn 0.6,P 0.04,S 0.015,Fe余量,将试样加工成ϕ30×5 mm的圆盘,分成两组,每组两个试样。第一组试样进行表面碳化钨处理;另一组经120#、240#、400#和800#水磨砂纸进行磨抛,再用丙酮超声清洗,最后用脱脂棉花擦试样品表面。

用甲酸 (分析纯) 与蒸馏水配制浓度为0.02%甲酸溶液和1.5%的甲酸溶液。用pH试纸测得:含0.02%甲酸的溶液的pH值为4;含1.5%甲酸的溶液的pH值为2。

电化学腐蚀实验在CHI660D412500e上进行。测试时极化曲线扫描的范围为相对于工作电极的开路电位−600~600 mV,扫描速率为1 mV/S;电化学阻抗谱的测量是在开路电位的情况下进行的,扫描频率范围为10^5~10^{-2} Hz。数据的拟合使用的是Nova1.6软件。

3 结果与讨论

3.1 电化学腐蚀极化曲线分析

图1为铸铁与铸铁表面镀碳化钨涂层后在0.02%甲酸溶液中的极化曲线。从图中可以看出:甲酸溶液对铸铁材料的电化学腐蚀比铸铁表面镀碳化钨涂层影响大。其中,自腐蚀电流需要经过Tafel外推法计算得出;表1中给出了铸铁材料表面镀碳化钨涂层前后在两种不同浓度甲酸下的自腐蚀电位和腐蚀电流的具体数值。

从图1和表1中可得出:铸铁表面镀碳化钨涂层后其电化学腐蚀性能优于纯铸铁材料,在图1中表现为曲线B的阳极极化部分位于曲线A的右下方。曲线A的自腐蚀电位约为−646 mV,曲线B的自腐蚀电位约为−605 mV;曲线A的自腐蚀电流为

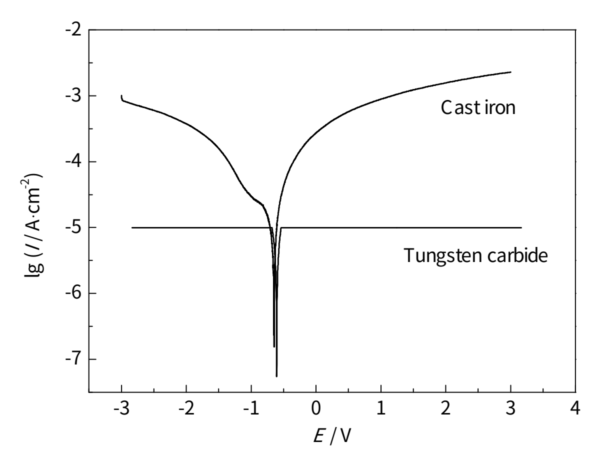


图1 在0.02%甲酸溶液中电化学极化曲线

Fig.1 Electrochemical polarization curres of 0.02% methanoic acid

表1 不同浓度甲酸下极化曲线的电化学腐蚀参数

Table 1 Corrosive polarization curve parameters under different concentrations of methanoic acid

Etchant solution	Material	E_{corr} / mV	I_{corr} / μA·cm^{-2}
0.02% methanoic acid	Cast iron	−646	−646
	Tungsten carbide	−605	−605
1.5% methanoic acid	Cast iron	−612	−612
	Tungsten carbide	−549	−549

0.156 μA/cm², 曲线B的自腐蚀电流为0.0836 μA/cm²。表面镀碳化钨后自腐蚀电位升高而自腐蚀电流降低。

图2是铸铁与铸铁表面碳化钨涂层在1.5%甲酸溶液中的极化曲线图。从图2与表1可得出：曲线B与曲线A相比其自腐蚀电位正移了63 mV；铸铁表面镀碳化钨涂层后其自腐蚀电流下降到铸铁材料的一半；曲线B的阳极极化部分向曲线A的右下方移动。

由表1可以得出：铸铁在1.5%甲酸溶液中的自腐蚀电位−612 mV，比在0.02%甲酸中的自腐蚀电位−646 mV上升34 mV；铸铁在1.5%甲酸溶液中的自腐蚀电流比在0.02%甲酸溶液中的自腐蚀电流高。铸铁表面镀碳化钨涂层在1.5%甲酸溶液中自腐蚀电位−549 mV，比在0.02%甲酸溶液中的自腐蚀电位−605 mV上升56 mV；同样碳化钨涂层在1.5%甲酸溶液中的自腐蚀电流比在0.02%甲酸溶液中的自腐蚀电流高。

将铸铁浸在甲酸溶液中，阴极和阳极分别发生了Fe的氧化和H^+的还原电化学反应。利用电动序中的标准状态下的电极电位E°(查表获得)，可以方便的判断金属的电化学腐蚀倾向。其反应过程如下所示。

阳极：

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e \tag{1}$$

$$E^{\circ}_{Fe^{2+}/Fe} = -0.440\ V \tag{2}$$

阴极：

$$2H^+ + 2e \rightarrow H_2\uparrow \tag{3}$$

$$E^{\circ}_{H^+/H_2} = 0.000\ V \tag{4}$$

$$E^{\circ} = E^{\circ}_{H^+/H_2} - E^{\circ}_{Fe^{2+}/Fe} = 0.440\ V > 0 \tag{5}$$

当标准平衡电极电位$E^{\circ}>0$，说明Fe在酸中的腐蚀反应：$Fe+2H^+=Fe^{2+}+H_2\uparrow$，是能自发进行的。同时

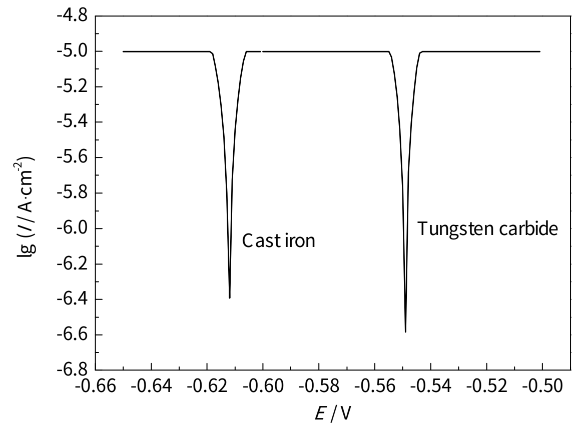


图2 在1.5%甲酸溶液中的电化学极化曲线图

Fig.2 Electrochemical polarization curves of 1.5% methanoic acid

反应的平衡条件与溶液的pH值有关，在给定条件相同下平衡电位随pH值升高而降低。故在0.02%甲酸溶液(pH值为4)中的自腐蚀电位比在1.5%甲酸溶液(pH值为2)中的自腐蚀电位小。自腐蚀电位越高并不一定说明材料耐腐蚀，自腐蚀电位与腐蚀速度没有必然的联系，不能直接说明材料腐蚀情况，因为自腐蚀电位是阴、阳极共同作用的结果，自腐蚀电位是热力学概念，只是起到预测的作用，越负只是热力学上有越易腐蚀的倾向，并不能说明腐蚀速度的大小，因腐蚀速度是动力学参数，直接表征腐蚀的快慢，用腐蚀电流密度表征腐蚀速度，自腐蚀电流密度越低越耐蚀，这是因为腐蚀电流是由材料的溶解所造成的[14]。腐蚀电位越高则越不容易受到腐蚀，腐蚀电流密度越小越不容易受到腐蚀[15]，因此，由实验结果可以得出：铸铁表面镀碳化钨涂层后在甲酸溶液中的耐腐蚀性能优于普通铸铁。

3.2 电化学阻抗谱分析

3.2.1 Fe在甲酸中的阳极溶解过程　Fe的阳极溶解过程是由多个步骤组成的复杂过程，总的反应式如下：

$$Fe \rightarrow Fe^{2+}_{(sol)} + 2e \tag{6}$$

但实际上这一反应是由多个步骤组成的。处在熔融区或重熔区的铁其表面活性比较低，阳极溶解时遵循Bockris机理[16]：

$$Fe + H_2O \rightleftharpoons (FeOH)_{ads} + H^+ + e \tag{7}$$

$$(FeOH)_{ads} \rightarrow FeOH^- + e \tag{8}$$

$$FeOH^- + H^+ \rightleftharpoons Fe^{2+}_{(sol)} + H_2O \tag{9}$$

以上各式中，$Fe^{2+}_{(sol)}$表示在溶液相中的铁离子，下标“ads”表示吸附态。实际上，反应式(7)还可以细分为下列步骤：

$$Fe + H_2O \rightleftharpoons Fe(H_2O)_{ads} \tag{10}$$

$$Fe(H_2O)_{ads} \rightleftharpoons Fe(OH^-)_{ads} + H^+ \tag{11}$$

$$Fe(OH^-)_{ads} \rightleftharpoons (FeOH)_{ads} + e \tag{12}$$

反应式(10)是任何金属活性表面与水接触时即刻发生的反应过程。反应式(11)是吸附在铁表面上的H_2O分子电离成吸附态的$(OH^-)_{ads}$和H^+溶液。此过程进行得很迅速。反应式(12)是Fe原子与吸附在Fe表面的(OH^-)结合成为吸附态的中间产物—络合物$(FeOH)_{ads}$，此反应也比较快。由于反应(10)~(12)与反应(8)相比反应速度很快。因此，在整个反应过程中可以将它近似看作处于平衡状态，对整个阳极溶解反应的动力学行为没有影响。按上面的机理进行的铁阳极溶解反应的Tafel斜率

约为40 mV/dec。OH^-的反应级数是1,H^+的反应级数是−1。

当表面上有晶体缺陷和位错时,其表面活性也相对较高,此时Fe的阳极溶解反应式为:

$$Fe + H_2O \rightleftharpoons (FeOH)_{ads} + e + H^+ \quad (13)$$

$$2(FeOH)_{ads} \rightleftharpoons FeOH^+ + (FeOH)_{ads} + e \quad (14)$$

$$FeOH^+ + H^+ \rightleftharpoons Fe^{2+}_{(sol)} + H_2O \quad (15)$$

反应式(13)和反应式(7)步骤相同,只是控制步骤即式(14)与反应式(8)不一样。络合物$(FeOH)_{ads}$吸附在金属表面上作二维运动,在活性越高的铸铁表面上覆盖率越高。反应式(14)是$(FeOH)_{ads}$作二维运动时,相碰撞过程中发生电子转移的反应。按此反应机理进行铸铁的溶解反应的Tafel斜率的理论值约为30 mV/dec,OH^-的反应级数为2,H^+离子的反应级数为−2。

3.2.2 *碳化钨在酸中的阳极氧化过程* 碳化钨在酸性条件下的阳极氧化过程为:

$$WC + 5H_2O \rightarrow WO_3 + CO_2 + 10H^+ + 10e \quad (16)$$

此过程中出现了氧的吸附,具体过程如反应式(17)和(18)所示:

$$H_2O_{吸} \rightarrow OH_{吸} + H^+ + e \quad (17)$$

$$OH_{吸} \rightarrow O_{吸} + H^+ + e \quad (18)$$

碳化钨与吸附态的氧发生了氧化反应,并在其表面形成氧化物。

3.2.3 *在0.02%甲酸溶液中的电化学阻抗* 图3是铸铁和铸铁表面镀碳化钨涂层后在0.02%甲酸溶液中的电化学阻抗谱。曲线A和曲线B的特征相同,阻抗谱图为半圆形。电极的等效电路如图4所示,其中R_s为材料自腐蚀电阻,R_a为溶液电阻,C_d为溶液电容。其阻抗的表达式为:

$$Z = R_s + 1/\left[\left(1/R_a\right) + jwC_d\right] \quad (19)$$

由图3可以得出,电化学阻抗图中两圆弧曲线A和曲线B的起点位置相同,但曲线B半圆弧的直径比曲线A大,说明在电化学腐蚀测试过程中铸铁表面碳化钨涂层表面比纯的铸铁表面自腐蚀电阻大。

3.2.4 *在1.5%甲酸溶液的电化学阻抗* 图5是铸铁和铸铁表面镀碳化钨涂层后在1.5%甲酸溶液中的电化学阻抗谱。曲线A表示表面未经处理的铸铁材料的电化学阻抗谱,曲线B表示表面经碳化钨处理后的电化学阻抗谱。

由图5可看出,电化学阻抗图中两圆弧的起点位置相同,但曲线B半圆弧的直径比曲线A大,说明在电化学腐蚀测试过程中碳化钨涂层处理后的表面比铸铁表面自腐蚀电阻大。

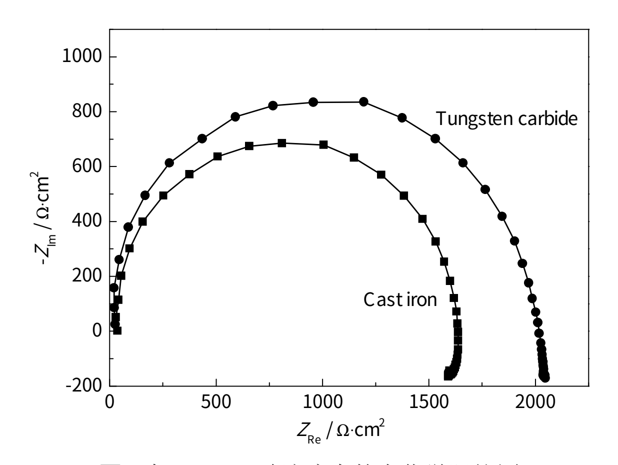


图3 在0.02%甲酸溶液中的电化学阻抗图

Fig.3 Nyquist plots of 0.02% methanoic acid solution

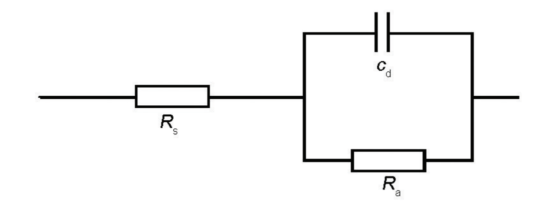


图4 等效电路图

Fig.4 Equivalent circuit

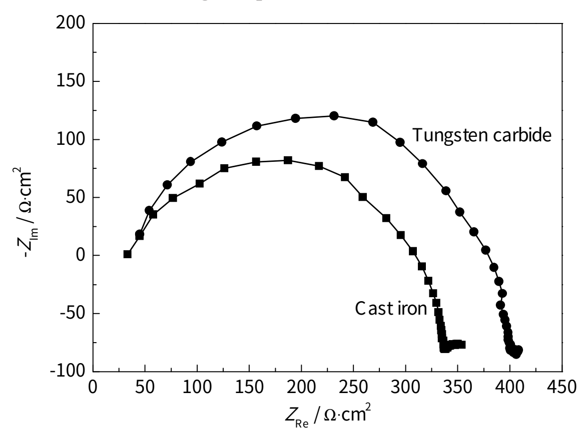


图5 在1.5%甲酸溶液中的电化学阻抗图

Fig.5 Nyquist plots of 1.5% methanoic acid solution

由于图3和图5中曲线A和B都是在相同浓度的甲酸溶液中进行电化学腐蚀。通过等效电路图4和式(19)可以得出,在相同的甲酸溶液中,溶液电阻和溶液电容相同,即曲线A和B圆弧的起点位置相同,圆弧的直径越大,自腐蚀电阻越大。在含0.02%和1.5%甲酸电化学阻抗图中,电化学测试过程中铸铁表面镀碳化钨涂层比普通铸铁表面电荷的反应电阻大。表明碳化钨涂层可以抑制铸铁在开路时的自放电功能,阻碍腐蚀的进行。

4 结论

(1) 铸铁表面镀碳化钨涂层后与铸铁相比自腐蚀电位高、自腐蚀电流小,碳化钨涂层的耐腐蚀性能

优于普通铸铁材料。

(2) 铸铁镀碳化钨涂层后表面电荷的传输电阻变大，有效地抑制了铸铁在开路时的自放电功能，阻碍了腐蚀的进行。

参考文献

[1] 李振宇, 卢红, 朱庆云等. 我国未来汽柴油消费需求预测 [J]. 中国能源, 2014, 8: 34

[2] Charles J, Mueller, Mark P, et al. Glow Plug Assisted Ignition and Combustion of Methanol in an Optical DI Diesel Engine [R]. SAE Paper, 2004: 263

[3] 张凡, 帅石金, 肖建华等. 低比例甲醇汽油燃料非常规排放特性的试验研究 [J]. 内燃机工程, 2010, 31(6): 1

[4] 周婷婷, 曹攀, 袁成清等. 生物柴油对发动机部件腐蚀问题的研究进展 [J]. 腐蚀与防护, 2014, 5: 2

[5] 尹兴林, 王娇, 董元虎等. 甲醇汽油对发动机油低温性能的影响 [J]. 润滑与密封, 2011, 36(1): 85

[6] Naijun Z, Daxue Z, Guanwei W, et al. The performance and injection strategy for an engine using methanol- gasoline blended fuels [J]. Small Int. Combust. Eng. Motorcyc., 2013, 4: 16

[7] 滑海宁, 陈明星, 李阳阳. 甲醇汽油腐蚀性与挥发性的实验研究 [J]. 贵州大学学报, 2013, 30(3): 65

[8] 李生华, 周春红. 国外甲醇发动机磨损研究的概况 [J]. 固体润滑, 1991, 11(1): 74

[9] Edgardo C Z, Mikko H. A detailed kinetic mechanism including methanol and nitrogen pollutants relevant to the gasphase combustion and pyrolysis of biomass- derived fuels [J]. Combust. Flame, 2008, 152: 14

[10] 王艳华, 郑国璋. 甲醇燃料在车用发动机上的应用研究 [J]. 内燃机工程, 2005, (2): 21

[11] 董元虎, 王稳, 王娇等. 甲醇汽油对汽油机油抗磨性影响的试验研究 [J]. 润滑与密封, 2007, 32(4): 147

[12] 曾群锋, 徐飞燕, 刘鹏等. M15甲醇汽油及其燃烧产物对对铸铁的腐蚀性研究 [J]. 石油化工腐蚀与防护, 2015, (2): 1

[13] 晏建武, 刘国亮, 姜丽红等. 碳化钨涂层的摩擦磨损行为研究进展 [J]. 南昌工程学院学报, 2013, 32(4): 47

[14] 薛玉娜, 雒设计, 刘明等. CT80连续油管钢的电化学腐蚀行为 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2013, 25(1): 23

[15] 朱俊谋, 姚正军, 蒋穹等. 无铬纳米锌铝涂层的微观组织及腐蚀性能 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2013, 33(5): 425

[16] 曹楚南, 张鉴清. 电化学阻抗谱导论 [M]. 北京: 科学出版社, 2004: 151

